

Evaluación de materiales a base de zeolita y quitosano modificados con La (III) para la eliminación de fluoruro en solución acuosa.

Evaluation of materials based on zeolite and chitosan modified with La (III) for the elimination of fluoride in aqueous solution.

¹Alfredo Israel Flores Rojas, ²Adriana Pérez Escobedo, ³Nahum Andrés Medellín Castillo, ^{4*}Paola Elizabeth Díaz Flores

¹ Programas Multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Ave. Manuel Nava 201, 2do piso Zona Universitaria.P.78210, S.L.P., México.

² División industrial, Universidad Tecnológica de San Luis Potosí, ProL. Av. De las Américas 100, Rancho Nuevo, Soledad de Graciano Sánchez, CP. 78430, San Luis Potosí México.

³ Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 8, Zona Universitaria, 78290 San Luis Potosí, México.

⁴ Facultad de Agronomía y Veterinaria, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Km. 14.5 Carretera San Luis-Matehuala, Soledad de Graciano Sánchez, San Luis Potosí, S.L.P., CP 78321, México. (paola.diaz@uaslp.mx)

Palabras clave: adsorción, fluoruro, lantano, quitosano, zeolita

Key words: adsorption, fluoride, lanthanum, chitosan, zeolite

INTRODUCCIÓN

El consumo de agua contaminada por concentraciones de fluoruro superiores a las establecidas por la Organización Mundial de la Salud, mayor a 1.5 mg L⁻¹ (OMS, 2006), ha generado preocupación en todo el mundo desde hace algunas décadas (Ali *et al.*, 2016). El consumo excesivo de fluoruro provoca daños a la salud como la fluorosis dental (Bretzler y Johnson, 2015), deterioro del desarrollo de la inteligencia (Mikkonen *et al.*, 2018), asimismo la ingesta prolongada de fluoruro en concentraciones superiores a 4 mg L⁻¹ produce fluorosis esquelética (Kalpana *et al.*, 2019). Existen diversas tecnologías para la eliminación de fluoruro presente en el agua como el intercambio iónico, precipitación química, procesos de membranas, electrodiálisis, destilación por membrana, nano filtración y ósmosis inversa, electrocoagulación (Grzegorz y Majewska, 2018) y la adsorción, que es un método económico, eficiente, fácil de implementar, ampliamente utilizado debido a su escalabilidad y simplicidad en la operación, además de ser uno de los métodos más populares para tratar el agua con alto contenido de fluoruro. El quitosano (poly-β-(1→4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose) es un biopolímero natural derivado de la quitina, el segundo polímero más abundante en la naturaleza junto a la celulosa (Zhai *et al.*, 2018). A pesar de su excelente potencial como adsorbente, debido a su composición química, la aplicación del quitosano ha sido limitada ya que no ofrece propiedades mecánicas adecuadas para su uso en filtros como parte del procesamiento de tratamiento de agua. Actualmente, la investigación en el uso del quitosano se ha centrado en la síntesis y el estudio de las estructuras de soporte para la deposición del quitosano y/o la formulación de compositos utilizando materiales mecánicamente estables (Arcibar *et al.*, 2020). La clinoptilolita es la zeolita natural más abundantes a nivel mundial, está formado por aluminosilicatos cristalinos, donde su

microestructura de jaula comprende una red tridimensional tetraédrica de SiO_4 y AlO_4 , con silicio y átomos de aluminio en el centro y oxígenos en las esquinas (Montes *et al.*, 2018). El uso del lantano en materiales modificados muestra excelente rendimiento en la eliminación de fluoruro (Yu *et al.*, 2015), el lantano al ser altamente electropositivo muestra una alta afinidad por los iones de fluoruro, alta capacidad de adsorción, bajo impacto como contaminante y facilidad de manejo (Nagaraj *et al.*, 2107). El objetivo del presente estudio fue sintetizar un composito a base de quitosano y zeolita (qz) y modificarlo mediante impregnación de La (III), con la finalidad de incrementar la capacidad de adsorción de fluoruro en solución acuosa.

METODOLOGÍA

Los compositos se elaboraron de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se disolvieron 1.5 g de quitosano en 50 mL de CH_3COOH al 5% por medio de agitación por 24 h, se disolvió 4.2 g de zeolita en 20 mL de agua desionizada durante 20 min. Posteriormente, se incorporaron las soluciones de quitosano y zeolita y se agitaron por 4 h a 200 rpm. La mezcla quitosano-zeolita fue goteada en solución de NaOH al 25%. Al finalizar el goteo, la solución se dejó en reposo durante una hora. Finalmente, las esferas se neutralizaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente por 72 h. La modificación con lantano se realizó por método de impregnación, se tomaron 3.0 g de composito qz y se pusieron en contacto con un volumen de 50 mL de solución 0.1M de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante 12 h. Posteriormente los compositos (qz-La) se enjuagaron con agua desionizada y se secaron en una estufa a temperatura de 60 °C durante 24 h. El experimento de adsorción se realizó en sistemas por lote preparando soluciones de NaF a concentraciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm a partir de una solución patrón de NaF de 100 ppm. Los sistemas de lotes fueron introducidos en un baño a temperatura de 25 °C. La cantidad adsorbida se calculó mediante un balance de masa y la concentración de fluoruros se determinó mediante el método de ion selectivo 4500-F⁻ C. Los compositos qz y qz-La fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis de fisisorción de N_2 , espectroscopia al infrarrojo (FT-IR), difracción de rayos X (XDR), punto de carga cero (PCC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con estos resultados el modelo de la isoterma de Freundlich fue el que presentó mejor ajuste de los datos obtenidos. Lo que indica que los materiales presentan una superficie energéticamente heterogénea, y además la cantidad de soluto adsorbido aumenta al incrementarse la concentración de fluoruro en el equilibrio de manera exponencial. El composito qz-La removió en promedio 2.27 veces más fluoruro, este aumento se produce por la incorporación del lantano el cual tiene una alta afinidad de atraer aniones como el fluoruro (Teutli *et al.*, 2013). Cheng *et al.*, (2014) obtuvieron un aumento en la capacidad máxima de adsorción al modificar materiales con La de 2.74 a 6.70 mgF g^{-1} , Zhanng *et al.*, (2016), reportaron una capacidad de adsorción de 1.30 mgF g^{-1} en arcilla modificada, Dong y Wang, (2016), reportan incremento en la capacidad de adsorción en materiales modificados con La (III) respecto a materiales no modificados. Debido a la modificación con La (III) es de esperarse que el composito tenga un mayor número de cargas positivas y por lo tanto sea capaz de remover el fluoruro por medio de atracción electrostática. Diversos estudios comprueban que el pH a un valor de 7 es el óptimo para la adsorción de fluoruro sobre

compositos sintetizados a base de quitosano (Viswanathan, 2009). Estos resultados son comparables con los obtenidos por Prabhu *et al.*, (2016) en un estudio realizado con perlas de quitosano-poli-amidoamina y lantano donde lograron remover $17.50 \text{ mgF}^- \text{ g}^{-1}$ a un pH de 7. De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis del FT-IR se puede determinar el posible mecanismo para lograr que el lantano se ancle al composito qz, es por medio del intercambio de los grupos hidroxilo presentes en el composito formando enlaces O-La y desplazando a los iones H^+ en la solución, estos iones aportados por quitosano tienen la capacidad de formar quelatos con iones metálicos, lo que provoca un incremento del pH en la solución de lantano, (Varma *et al.*, 2004). Respecto a la adsorción de fluoruro sobre la superficie del composito qz-La, este proceso puede explicarse debido a una atracción electrostática; la superficie del composito al encuentra a un pH por debajo del pH_{pcc} y adquiere cargas positivas favoreciendo la adsorción del ion fluoruro que se clasifica como un anión fuerte debido a su tamaño y alta electronegatividad, mientras que el ion lantano se clasifica como un ion de metal fuerte, lo que genera una fuerte unión entre ambos (Nagaraj *et al.*, 2017).

CONCLUSIONES

El composito qz-La removió 3.6 veces más fluoruro respecto al composito qz, obteniendo una máxima capacidad de adsorción de $25.75 \text{ mgF}^- \text{ g}^{-1}$. Los resultados obtenidos de las isotermas se ajustaron al modelo de Freundlich. La adsorción de fluoruro en la superficie del composito depende principalmente del pH de la solución ya que se obtuvo una mayor capacidad de remoción a un pH de 7 en comparación con un pH de 6, 5 y 4.

El composito qz-La logra remover el 88% de fluoruro en 10 minutos y a un tiempo de 60 minutos alcanza el equilibrio. El lantano se logra anclar sobre el composito qz debido al desplazamiento de iones H^+ unidos a los grupos hidroxilos. El posible mecanismo de adsorción de fluoruro sobre el composito modificado qz-La es por medio del desplazamiento de los iones OH^- unidos al lantano.

BIBLIOGRAFÍA

Ali S, Thakur SK, Sarkar A, Shekhar S. (2016) Worldwide contamination of water by fluoride. *Environ Chem Lett*, 14:291–315.

Arcibar JA, Flores AI, Rangel JR, Díaz PE. (2020). Synergistic effect of zeolite/chitosan in the removal of fluoride from aqueous solution. *Environ Technol*, 41:1554–1567.

Bretzler A, Johnson CA. (2015). The Geogenic Contamination Handbook: Addressing arsenic and fluoride in drinking water. *Appl Geochemistry*, 63:642–6.

Cheng J, Meng X, Jing C, Hao J.(2014). La^{3+} -modified activated alumina for fluoride removal from water. *J Hazard Mater*, 278:343–9.

Dong, S. and Wang, Y. (2016). Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal. *Water Research*, 88, 852-860.

Grzegorzek M, Majewska-Nowak K. (2018). The use of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) for fluoride removal from aqueous solutions. *Sep Purif Technol*, 195:1–11.

Kalpana L, Brindha K, Elango L. (2019). A new Fluoride Index to mitigate geogenic contamination by Managed Aquifer Recharge. *Chemosphere*, 220:381–90.

Mikkonen HG, van de Graaff R, Mikkonen AT, Clarke BO, Dasika R, Wallis CJ, et al. (2018). Environmental and anthropogenic influences on ambient background concentrations of fluoride in soil. *Environ Pollut*, 242:1838–49.

Montes AdeJ, Castruita G, García SP, Fuentes López NC, Pérez O, Perera YA. (2018). Na⁺/Ca²⁺ aqueous ion exchange in natural clinoptilolite zeolite for polymer-zeolite composite membranes production and their CH₄/CO₂/N₂ separation performance. *J Nat Gas Sci Eng*, 5:47–53.

Nagaraj A, Kumar K, Rajan M. (2017). Investigation of lanthanum impregnated cellulose, derived from biomass, as an adsorbent for the removal of fluoride from drinking water. *Carbohydr Polym*, 176:402–10.

Nigri EM, Bhatnagar A, Rocha SDF. (2017). Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution. *J Clean Prod*, 142:3558–70.

Teutli A, Martínez V, Solache M, Linares I. (2013). Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions. *J Fluor Chem*, 148:6–13.

Varma AJ, Deshpande S V., Kennedy JF. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review. *Carbohydr Polym*, 55:77–93.

Viswanathan, N., Sundaram S., Meenakshi, S. (2009). Development of multifunctional chitosan beads for fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials*. 167, 325-331.

WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva. 2011;4:1-554.

Yu Y, Wang C, Guo X, Chen JP. (2015). Modification of carbon derived from *Sargassum* sp. by lanthanum for enhanced adsorption of fluoride. *J Colloid Interface Sci*, 441:113–20.

Zhai L, Bai Z, Zhu Y, Wang B, Luo W. (2018). Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. *Chinese J Chem Eng*, 26:657–66.

Zhang S, Lyu Y, Su X, Bian Y, Yu B, Zhang Y. (2016). Removal of fluoride ion from groundwater by adsorption on lanthanum and aluminum loaded clay adsorbent. *Environ Earth Sci*, 75:1–9.